

УДК 543.423:546.28'161

АНАЛИЗ ВЫСОКОЧИСТОГО ТЕТРАФТОРИДА КРЕМНИЯ АТОМНО-ЭМИССИОННЫМ МЕТОДОМ С КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ ПРИМЕСЕЙ ВОЗГОНКОЙ МАТРИЦЫ

В.Г.Пименов, А.Д.Буланов

Институт химии высокочистых веществ Российской академии наук,
603950, Нижний Новгород, ГСП-75, Тропинина, 49
pim@ihps.nnov.ru; bulanov@ihps.nnov.ru

Поступила в редакцию 12 июля 2004 г.

Разработана методика анализа высокочистого тетрафторида кремния атомно-эмиссионным методом с предварительным концентрированием нелетучих примесей возгонкой матрицы. Предел обнаружения примесей из аналитической навески 40 г составил $10^{-8} - 10^{-10}$ мас. %.

Пименов Владимир Георгиевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, зав. сектором спектрального анализа высокочистых веществ Института химии высокочистых веществ РАН.

Область научных интересов: методы определения примесей в высокочистых веществах, атомно-эмиссионный и атомно-абсорбционный анализ.

Автор 80 публикаций.

Буланов Андрей Дмитриевич – кандидат химических наук, и.о. зав. лабораторией веществ особой чистоты Института химии высокочистых веществ РАН.

Область научных интересов: получение и глубокая очистка летучих соединений кремния.

Автор 30 публикаций, 2 патентов.

Введение

Тетрафторид кремния применяется в качестве легирующей добавки для понижения показателя преломления в кварцевых волоконных световодах [1, 2], является исходным соединением для центробежного разделения изотопов кремния и получения в итоге высокочистого изотопнообогащенного кремния [3]. Для этих целей требуется тетрафторид кремния в высокочистом состоянии.

Содержание примесей металлов в коммерческих образцах тетрафторида кремния не приводится. Анализ тетрафторида кремния, полученного термическим разложением гексафторсилката натрия, на содержание примесей Li, Na, K, Mg, Ca, Al, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb и Mo методом плазменной эмиссионной спектроскопии водного раствора выполнен в [4]. Получены пределы обнаружения примесей на уровне 10^{-6} мас.%, что недостаточно. Задача настоящего исследования - разработка методики анализа тетрафторида кремния с более низкими пределами обнаружения примесей металлов – $10^{-7} - 10^{-10}$ мас. %.

Примеси металлов могут находиться в газообразном тетрафториде кремния в виде фторидов, оксидов или карбидов, т.е. наиболее вероятной агрегатной формой нахождения примесей являются взвешенные частицы. В связи с этим при

разработке методики использовали опыт и методические приемы химико-спектрального анализа с концентрированием нелетучих примесей (в том числе взвешенных частиц) отгонкой матрицы. Для высокочистых летучих неорганических гидридов, галидов и элементоорганических веществ были реализованы пределы обнаружения примесей 10^{-7} - 10^{-10} мас.%. [5-9]. В настоящей работе предложена методика атомно-эмиссионного анализа тетрафторида кремния с концентрированием примесей на графитовом коллекторе отгонкой матрицы с малой скоростью ($\leq 1 \cdot 10^{-4}$ г/(см²·с)). Отгонку проводили сублимацией, так как провести дистилляцию тетрафторида кремния более сложно по следующим причинам. Во-первых, давление тетрафторида кремния в тройной точке ($t_{\text{тр}} = -86,68^\circ\text{C}$) равно 2,24 атм abs [10], и поэтому дистилляцию необходимо осуществлять при повышенном давлении. Во-вторых, существовала сложность в поддержании заданной температуры для осуществления дистилляции с малой скоростью, для чего необходимо использование криостатов или хладоагентов (толуоловой ванны) [11]. Высокая и нестабильная скорость ($> 10^{-4}$ г/(см²·с)) дистилляции приводила к значительным потерям примесей и большому разбросу результатов анализа.

Экспериментальная часть

Схема пробоподготовки приведена на рисунке. Аппарат для концентрирования примесей возгонкой матрицы представлял собой две кварцевые ампулы, соединенные посредством тройника через фторопластовые муфты. Для вакуумирования, загрузки – выгрузки коллектора примесей ампулы снабжены бесшмазочными кранами с фторопластовыми штоками. Перед сборкой аппарата составные части кранов и муфты протирали ватным тампоном, смоченным ацетоном марки “ос.ч”. Внутреннюю поверхность кварцевых ампул для концентрирования промывали фтористоводородной кислотой марки “ос.ч. 27-5”, разбавленной бидистиллированной водой 1:10 (этап 1, рис.). Остаточные количества кислоты смывали бидистиллированной водой (3-5 раз по 10-20 мл). Для подготовки аппаратуры использовали фтористоводородную кислоту и воду, дополнительно очищенные непосредственно перед анализом дистилляцией без кипения [12]. Дальнейшую подготовку ампул проводили “пропариванием” (этап 2, рис.). Ампулы надевали на капилляры, расположенные в верхней части установки для очистки воды дистилляцией без кипения и включали нагреватель. Пары воды посту-

пали в ампулы, конденсат стекал по внутренней поверхности, захватывая примеси. Контроль очистки проводили атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией: периодически снимали ампулы с капилляра, переворачивали и отбирали остаток конденсата ($\sim 0,02$ мл), который собирался в нижней части ампул. Процесс очистки проводили до тех пор, пока масса распространенных примесей (Fe, Al, Cu, Mg) в конденсате не снижалась до уровня $< 10^{-10}$ - 10^{-11} г. Требуемое для этого время было определено в предварительных опытах и составило 2 часа. Остаточные количества влаги удаляли, откачивая ампулы с помощью форвакуумного насоса в течение 1,5 ч с одновременным прогревом до 250°C (этап 3, рис.). После этого ампулы охлаждали, напускали в них воздух, вывернув крановые сборки, и загружали по 30 мг коллектора примесей – графитового порошка “ос.ч. 8-4”, предварительно обожженного с целью очистки в электродах для атомно-эмиссионного анализа в дуговом разряде постоянного тока силой 18 А в течение 15 с. В подготовленную ампулу 1 из баллона 3 намораживали заданную навеску тетрафторида кремния (этап 4, рис.). Массу навески варьировали в пределах 5-40 г. Пробу загружали в вакууме. Затем охлаждали жидким азотом ампулу 2, ампулу 1 извлекали из сосуда Дьюара 4 с жидким азотом и проводили первую сублимацию тетрафторида кремния из ампулы 1 в ампулу 2 (получение в ампуле 1 концентрата примесей $m_{\text{к1}}$, этап 5, рис.). Давление контролировали по мановакууметру 5. По окончании первой сублимации охлаждали жидким азотом баллон 3 и проводили вторую сублимацию той же навески тетрафторида кремния из ампулы 2 в баллон 3 (получение в ампуле 2 концентрата примесей $m_{\text{к2}}$, этап 6, рис.). Таким образом, в ампуле 2 получали концентрат примесей $m_{\text{к2}}$ для определения поправки контрольного опыта или коэффициента извлечения примесей, а анализируемый материал возвращали после концентрирования примесей для дальнейшего целевого использования.

Внешнюю поверхность ампул с концентратами примесей протирали тампоном, смоченным ацетоном, для удаления скопившейся пыли. Коллектор с сконцентрированными на нем примесями из ампул 1 и 2 загружали в чистой комнате класса 100 в электроды (этап 7, рис.). Предварительно проводили дополнительную очистку графитовых электродов путем обжига в дуговом разряде постоянного тока 18 А в течение 20 с. Концентраты примесей анализировали дуговым спектрографическим методом с регистрацией

излучения прикатодного слоя плазмы спектрографом СТЭ-1 (дуга постоянного тока 13 А, экспозиция 15 с, фотопластинки ПФС-02 чувствитель-

ностью 10 единиц ГОСТа). Спектрограммы фотометрировали на микрофотометре ИФО-451.

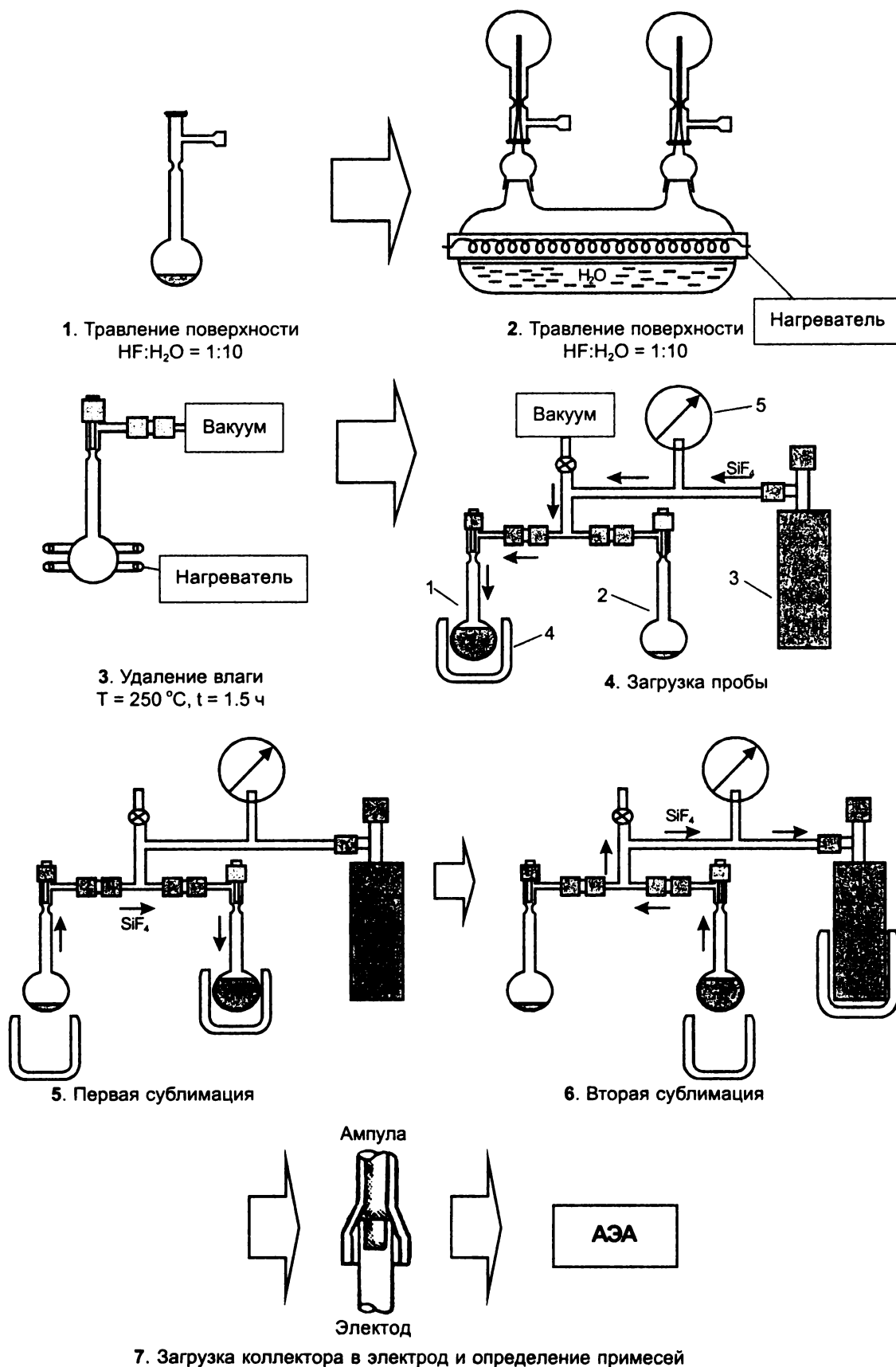


Рис. Схема пробоподготовки

Для построения градуировочных графиков и проведения экспериментов использовали ГСО 4519-89...4523-89: стандартные образцы состава графита (комплект СОГ-21, изготовитель Уральский государственный технический университет УГТУ-УПИ) и ГСО 2820-83 типа 27Пр.: стандартный образец состава порошка графитового. Стандартные образцы состава графита (комплект СОГ-21) использовали без разбавления. Образцы сравнения на основе стандартного образца порошка графитового типа 27Пр. готовили путем его разбавления и последовательно получаемых образцов в 3 раза графитовым порошком "ос.ч. 8-4" до концентрации примесей 10^{-5} – 10^{-6} мас. %. Разбавление и последующее хранение образцов осуществляли в закрытых фторопластовых флаконах с капилляром, позволяющим дозировать образец сравнения в кратер электрода без дополнительных приспособлений. Для достижения однородности распределения примесей перемешивали смесь 5 ч с помощью аппарата, обеспечивающего вращательно-колебательное перемещение флакона. Аналогичные операции проводили с контрольной навеской графитового порошка "ос.ч. 8-4" для учета возможных загрязнений. В электрод загружали 30 мг образца сравнения. Градуировочные графики строили в координатах $\Delta S - \lg m$, где $\Delta S = S_{\text{о.с.}} - S_{\text{к}}$ – разность почернений аналитических линий примесей в спектре электрода с образцом сравнения, включая загрязнения при его приготовлении, препарировании и съемке, и в контрольном опыте соответственно. Абсолютный предел обнаружения примесей m_{min} оценили по градуировочному графику, учитывая, что минимальный значимый аналитический сигнал $\Delta S_{\text{min}} = 3 \sqrt{2} s_{\text{к}}$, где $s_{\text{к}}$ – стандартное отклонение почернения аналитической линии примеси в контрольном опыте при построении градуировочной зависимости. Полученные значения соответствовали абсолютному пределу обнаружения примесей атомно-эмиссионным методом и составляли 10^{-8} – 10^{-10} г (табл. 1) [13].

Определение массы примеси в концентратах после отгонки навески тетрафторида кремния проводили по градуировочному графику; результат единичного определения рассчитывали по формуле:

$$C = ((m_{\text{к1}} - m_{\text{к2}}) / M) \cdot 100 \% \quad (1),$$

где C – содержание примеси в пробе, мас.%; M – масса аналитической навески, г; $m_{\text{к1}}$ и $m_{\text{к2}}$ – масса примеси в первом и во втором последовательно полученных концентратах соответствен-

но, найденная графически, г. Массу примеси во втором концентрате ($m_{\text{к2}}$) учитывали в качестве значения поправки контрольного опыта.

Таблица 1

Пределы обнаружения примесей

Примесь	λ , нм	$m_{\text{min}} \cdot 10^8$, г [13]	$C_{\text{min}} \cdot 10^8$, мас.% $M = 40$ г
Sb	259,80	0,6	2
Fe	259,94	0,07	2
Mg	277,98	0,05	1
Mn	279,48	0,01	0,03
Pb	283,30	0,04	0,1
Cr	283,56	0,1	0,3
Sn	283,99	0,08	0,2
Co	304,40	0,8	2
Ni	305,08	0,7	2
Al	309,27	0,1	1
Ca	317,93	1	3
Cu	324,75	0,01	0,03
Cd	326,10	0,8	2
Ag	328,06	0,006	0,02
Zn	330,26	1	3

Результаты и их обсуждение

В процессе загрузки аналитической навески пробы из баллона в ампулу и последующей возгонки матрицы наблюдали следующее. Поток газообразного тетрафторида кремния перемещался с графитовым порошком, кристаллизуясь на внутренней поверхности ампулы. В ампуле образовывался окрашенный графитовым порошком полый шар серого цвета. Шар легко отделялся от стенок и был подвижен внутри ампулы. В процессе сублимации тетрафторида кремния шар уменьшался в размерах, затем разрушался и осыпался в нижнюю часть ампулы. После отгонки матрицы на дне ампулы оставался графитовый порошок, который легко высыпали в электрод, переворачивая ампулу.

Установлено [7], что при концентрировании примесей в подобном аппарате определяющий вклад в значение поправки контрольного опыта дают загрязнения при загрузке графитового порошка в ампулы и затем в электроды. В связи с этим 30 мг графитового порошка после обжига в дуговом разряде насыпали непосредственно из электрода в ампулу без использования дополнительных приспособлений. Операцию по выгрузке графитового порошка с концентратом примесей из ампулы в электрод также проводили без дополнительных приспособлений (калька, фторопластовая пленка и др.) в чистой комнате класса 100.

При разработке методики анализа оценили потери примесей при скорости сублимации $\leq 1 \cdot 10^{-4}$ г/(см²·с) на стадии предварительного концентрирования, которые возможны за счет улетучивания примесей с основой, распределения примесей между поверхностью коллектора и ампулы. Оценку провели способом "введено-найдено" на модельных системах и, рассчитывая значения степени извлечения примесей, на образцах тетрафторида кремния разной степени чистоты.

В ампулу №1 загружали 30 мг образца сравнения на основе графитового порошка и 40 г высокочистого тетрафторида кремния, прошедшего доочистку медленной возгонкой, в ампулу №2 – 30 мг "чистого" графитового порошка. Затем последовательно проводили отгонку аналитической навески: из ампулы №1 в ампулу №2, из ампулы №2 в баллон. Результаты единичных определений рассчитывали по формуле (1). Полученные результаты эксперимента "введено-найдено" приведены в табл. 2.

Таблица 2

Проверка правильности результатов анализа методом "введено-найдено"
($n = 3$; $P = 0,95$)

Примесь	Масса примеси, г			
	Образец №1		Образец №2	
	Введено	Найдено	Введено	Найдено
Sb	$(3,3 \pm 1,5) \cdot 10^{-7}$	$(2 \pm 1) \cdot 10^{-7}$	$(3,7 \pm 1,9) \cdot 10^{-8}$	$(3 \pm 2) \cdot 10^{-8}$
Fe	$(3,0 \pm 1,4) \cdot 10^{-7}$	$(3,0 \pm 1,6) \cdot 10^{-7}$	$(3,3 \pm 2,0) \cdot 10^{-8}$	$(4 \pm 3) \cdot 10^{-8}$
Mg	$(1,5 \pm 0,8) \cdot 10^{-7}$	$(2,0 \pm 1,3) \cdot 10^{-7}$	$(1,7 \pm 1,0) \cdot 10^{-8}$	$(3 \pm 2) \cdot 10^{-8}$
Mn	$(3,7 \pm 2,0) \cdot 10^{-9}$	$(4,0 \pm 2,3) \cdot 10^{-9}$	$(4 \pm 3) \cdot 10^{-10}$	$(5 \pm 3) \cdot 10^{-10}$
Pb	$(1,7 \pm 0,9) \cdot 10^{-7}$	$(2,0 \pm 1,2) \cdot 10^{-7}$	$(1,9 \pm 0,9) \cdot 10^{-8}$	$(2 \pm 1) \cdot 10^{-8}$
Cr	$(1,7 \pm 1,1) \cdot 10^{-7}$	$(1,5 \pm 0,7) \cdot 10^{-7}$	$(1,9 \pm 1,0) \cdot 10^{-8}$	$(1,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-8}$
Sn	$(1,7 \pm 0,8) \cdot 10^{-7}$	$(1,2 \pm 0,7) \cdot 10^{-7}$	$(1,9 \pm 0,7) \cdot 10^{-8}$	$(3 \pm 2) \cdot 10^{-8}$
Co	$(1,7 \pm 0,8) \cdot 10^{-7}$	$(2,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-7}$	$(1,9 \pm 0,8) \cdot 10^{-8}$	$(4 \pm 3) \cdot 10^{-8}$
Ni	$(1,7 \pm 1,0) \cdot 10^{-7}$	$(2 \pm 1) \cdot 10^{-7}$	$(1,9 \pm 1,0) \cdot 10^{-8}$	$(3 \pm 2) \cdot 10^{-8}$
Al	$(1,8 \pm 1,0) \cdot 10^{-8}$	$(2 \pm 1) \cdot 10^{-8}$	$(2,0 \pm 1,5) \cdot 10^{-9}$	$< 4 \cdot 10^{-9}$
Ca	$(3,1 \pm 1,6) \cdot 10^{-7}$	$(3 \pm 2) \cdot 10^{-7}$	$(3,4 \pm 2,5) \cdot 10^{-8}$	$(5 \pm 4) \cdot 10^{-8}$
Cu	$(3,7 \pm 2,0) \cdot 10^{-9}$	$(3 \pm 2) \cdot 10^{-9}$	$(4 \pm 3) \cdot 10^{-10}$	$(5 \pm 3) \cdot 10^{-10}$
Cd	$(1,7 \pm 0,7) \cdot 10^{-7}$	$(2,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-7}$	$(1,9 \pm 1,0) \cdot 10^{-8}$	$(2 \pm 1) \cdot 10^{-8}$
Ag	$(3,3 \pm 1,6) \cdot 10^{-9}$	$(4 \pm 2) \cdot 10^{-9}$	$(3,7 \pm 2,3) \cdot 10^{-10}$	$(5 \pm 3) \cdot 10^{-10}$
Zn	$(3,3 \pm 2,1) \cdot 10^{-7}$	$(3 \pm 2) \cdot 10^{-7}$	$(3,7 \pm 2,0) \cdot 10^{-8}$	$(2,5 \pm 1,7) \cdot 10^{-8}$

Для оценки степени извлечения примесей R , которая показывает, какая доля от абсолютного количества микроэлемента сосредоточена в концентрате [14], анализировали два последовательно полученных концентрата из одной аналитической навески пробы тетрафторида кремния (после отгонки SiF_4 из ампулы 1 в ампулу 2 – концентрат m_{k1} и после отгонки SiF_4 из ампулы 2 в баллон – концентрат m_{k2}). Значения степени извлечения рассчитывали по формуле:

$$R = 1 - m_{k2}/m_{k1} \quad (2).$$

где m_{k1} и m_{k2} – масса примесей в первом и во втором последовательно полученных концентратах соответственно. Поскольку трудно приготовить модельные системы на основе SiF_4 с известным содержанием примесей, адекватные реальным пробам, а проб SiF_4 с известным содержанием

примесей в нашем распоряжении не было, значения R рассчитывали из результатов анализа проб разной степени чистоты. Для этой цели опытным путем отбирали пробы SiF_4 , в которых масса примеси в концентрате после первой возгонки аналитической навески превышала в 10 и более раз значения абсолютного предела обнаружения примеси. При этом основывались на положении, что коэффициент разделения и, следовательно, коэффициенты извлечения не зависят от концентрации при малом содержании примеси [15]. Экспериментальные данные для ряда элементов приведены в табл. 3. Поскольку поправку контрольного опыта в этих расчетах не учитывали, поэтому значение R дано со знаком "≥". Видно, что в результате отгонки матрицы происходит достаточно полное концентрирование примесей, степень извлечения $R \geq 0,87$.

Таблица 3
Значения коэффициента извлечения примесей R
($n = 9$; $P = 0,95$)

Примесь	R	Примесь	R
Fe	$\geq 0,99 \pm 0,01$	Mg	$\geq 0,98 \pm 0,01$
Cr	$\geq 0,87 \pm 0,07$	Al	$\geq 0,94 \pm 0,03$
Ni	$\geq 0,98 \pm 0,02$	Ca	$\geq 0,96 \pm 0,04$
Mn	$\geq 0,93 \pm 0,03$	Cu	$\geq 0,99 \pm 0,01$

При проведении анализа и оценке предела обнаружения примесей контрольный опыт ставили следующим образом. После первой отгонки матрицы аналитической навески пробы проводили повторную отгонку (этап 6, см. рис.) и определяли содержание примесей в полученном концентрате. Постановка контрольного опыта таким образом (на реальном анализируемом объекте той же массы и объема, как и аналитическая навеска пробы, все манипуляции в практически идентичных условиях) позволяла учитывать суммарные загрязнения всех стадий анализа, включая загрязняющее действие материала аппаратуры при концентрировании.

Относительный предел обнаружения примесей рассчитали по формуле, принимая коэффициент извлечения R равным 1:

$$C_{\min} = (m_{\min, M} / M) \cdot 100 \% \quad (3),$$

где $m_{\min, M} = 3\sqrt{2} s_{k2}$ – абсолютный предел обнаружения примесей предлагаемой методикой, полученный с учетом колебаний уровня загрязнений при концентрировании и анализе концентрата; s_{k2} – стандартное отклонение массы примеси в концентратах m_{k2} , оцененное из 8 параллельных определений; M – масса аналитической навески.

Основные характеристики методики анализа приведены в табл. 1. Предел обнаружения примесей для аналитической навески 40 г составил 10^{-8} – 10^{-10} мас.%. Относительное стандартное отклонение результатов для содержаний примесей на уровне 10^{-7} – 10^{-8} мас.%. не более 0,6. Предел обнаружения примесей распространенных элементов ограничен поправкой контрольного опыта, основной вклад в которую вносят операции с коллектором примесей – графитовым порошком:

загрузка-выгрузка коллектора в ампулы и электроды.

Правильность результатов анализа проверяли на модельных системах способом “введено-найденно” (табл. 2), на образцах тетрафорида кремния, рассчитывая степень извлечения примесей (табл. 3), варьированием аналитической навески от 5 до 40 г (табл. 4).

Таблица 4
Проверка правильности результатов анализа варьированием аналитической навески ($n = 4$; $P = 0,95$)

Примесный элемент	$C \cdot 10^8$, мас.%		
	40 г SiF_4	10 г SiF_4	5 г SiF_4
Sb	<2	<8	<20
Fe	12 ± 6	7 ± 4	10 ± 7
Mg	5 ± 3	6 ± 4	<10
Mn	$0,2 \pm 0,1$	$0,2 \pm 0,1$	<0,3
Pb	<0,1	<0,4	<1
Cr	3 ± 1	4 ± 2	5 ± 4
Sn	<0,2	<1	<2
Co	<2	<8	<20
Ni	<2	<8	<20
Al	<1	<4	<8
Ca	10 ± 6	15 ± 10	<30
Cu	$2,0 \pm 0,6$	3 ± 1	2 ± 1
Cd	<2	<8	<20
Ag	$0,05 \pm 0,03$	<0,1	<0,2
Zn	<3	<10	<30

На основании представленных в таблицах результатов экспериментов можно заключить, что найденные количества примесей практически совпадают с введенными, степень извлечения примесей близка к 1, результаты анализа не зависят в пределах случайной погрешности от массы аналитической навески. Постановка контрольного опыта путем повторной отгонки аналитической навески позволяет учитывать загрязнения всех стадий анализа, включая загрязняющее действие материала аппаратуры. Совокупность полученных данных свидетельствует об отсутствии значимой систематической погрешности результатов анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kupper D. Deposition of fluorine-doped silica layers a $\text{SiCl}_4/\text{SiF}_4/\text{O}_2$ gas mixture by the plasma-CVD method. / D.Kupper, J.Koenig, H.Wilson // J. Electrochem. Soc. 1978. V.125, №8. P.1298-1302.
2. Пат. 4812155 США / Kyoto M., Yoshioka N., Tanaka G. et al. Method for production of glass preform for optical fibers. 1989.

3. Кварацхели Ю.К. О развитии работ по солнечной энергетике в Минатоме России / Ю.К.Кварацхели, М.Ф.Свидерский // Конверсия в машиностроении. 1999, № 3-4. С.44-48.
4. Sanjurjo A. Silicon by sodium reduction of silicon tetrafluoride / A.Sanjurjo, L.Nanis, K.Sancier et al. // J. Electrochem. Soc. 1981. V.128, № 1. P.179-184.

5. Девярых Г.Г. Определение примесей в виде взвешенных частиц в летучих неорганических гидридах / Г.Г.Девярых, В.Н.Шишов, В.В.Балабанов и др. // Журн. аналит. химии. 1977. Т. 32. С.1578-1582.
6. Девярых Г.Г. Спектральное определение микропримесей некоторых металлов в тетрахлориде титана особой чистоты / Г.Г.Девярых, В.Н.Шишов, В.Г.Пименов и др. // Журн. аналит. химии. 1978. Т. 33. С.464-467.
7. Шишов В.Н. Исследование источников фоновых загрязнений в процессе химико-атомно-эмиссионного анализа высокочистых тетрахлоридов кремния и германия / В.Н.Шишов, И.А.Дряхлова, Т.В.Воронкова и др. // Высокочистые вещества. 1988. № 5. С.121-125.
8. Шишов В.Н. Химико-спектральный анализ высокочистых летучих неорганических гидридов, галидов и элементоорганических веществ // Высокочистые вещества. 1990. № 4. С.33-47.
9. Шишов В.Н. Химико-спектральный анализ высокочистых моногермана и моносилана с пределом обнаружения $10^{-8} - 10^{-10}$ мас. % / В.Н.Шишов, И.Ю.Дуринов, П.Н.Дроздов и др. // Высокочистые вещества. 1992. № 1. С.154-157.
10. Девярых Г.Г. Диаграмма состояния тетрафторида кремния / Г.Г.Девярых, Д.А.Пряхин, А.Д.Буланов и др. // Доклады АН. 1999. Т. 364. № 1. С.75-76.
11. Tanaka K. Gram-Order Preparation of ^{30}Si -Enriched Silica and Silicon Powders by Means of IRMPD of Disilicon Hexafluoride / K.Tanaka, S.Isomura, H.Kaetsu et al. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1996. V.69. P.493-498.
12. Гайворонский П.Е. Установка для очистки жидкостей от нелетучих примесей / П.Е.Гайворонский, В.Г.Пименов // Заводск. лаборатория. 1984. Т.50, №6. С.20-21.
13. Шишов В.Н. Использование прикатодного эффекта плазмы дугового разряда для снижения абсолютного предела обнаружения атомно-эмиссионного анализа / В.Н.Шишов, В.Г.Пименов, А.М.Гордеев // Высокочистые вещества. 1989. №4. С.214-219.
14. Золотов Ю.А. Концентрирование микроэлементов / Ю.А.Золотов, Н.М.Кузьмин. М.: Химия. 1982. 284 с.
15. Девярых Г.Г. О термодинамических критериях степени чистоты / Г.Г.Девярых, В.М.Степанов // Журн. физ. химии. 1970. Т.44, №10. С.2613.

* * * * *

ANALYSIS OF HIGH-PURITY SILICON TETRAFLUORIDE BY ATOMIC-EMISSION METHOD WITH CONCENTRATION OF IMPURITIES BY MATRIX SUBLIMATION

V.G.Pimenov, A.D. Bulanov

A technique has been developed for analysis of silicon tetrafluoride by atomic-emission method with pre-concentration of non-volatile impurities by matrix sublimation. The limit of detection for impurities with 40 g analytical sample was $10^{-8} - 10^{-10}$ wt. %.